

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1936-1937

N° 17

Contribution à l'Étude des Métanitrophénols iodés et bromés

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris (PHARMACIE)

présentée et soutenue le

1937

PAR

Pierre LARIVAILLE

JURY { MM. BOUGAULT, *Président.*
FLEURY, *Agrégé.*
BEDEL, *Agrégé.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1937

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1936-1937

N° 17

Contribution à l'Étude
des
Métanitrophénols iodés et bromés

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

1937

PAR

Pierre LARIVAILLE

JURY { MM. BOUGAULT, *Président*.
FLEURY, *Agrégé*.
BEDEL, *Agrégé*.

PARIS

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1937

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, *Doyen*, O. ✱, ☉ I.
 P. LEBEAU, *Assesseur*, O. ✱, ☉ I.
 P. DESPORT, *Secrétaire*, ✱, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, O. ✱, ☉ I.	Botanique générale.
PERROT, O. ✱, ☉ I.	Histoire naturelle des Médi- caments.
COUTIÈRE, O. ✱, ☉ I.	Zoologie.
LEBEAU, O. ✱, ☉ I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, O. ✱, ☉ I.	Chimie analytique.
GORIS, O. ✱, ☉ I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. ✱, ☉ I.	Physique.
DAMIENS, ✱, ☉ I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. ✱, ☉ I.	Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, ☉ I.	Chimie organique.
LUTZ, ✱, ☉ I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ✱, ☉ I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I.	Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. ✱, ☉ I.

Professeurs honoraires :

MM. BÉHAL, G. O. ✱, ☉ I, et DELÉPINE, O. ✱, ☉ I, membres de l'Institut,
 et GUERBET, ✱, ☉ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. MARC HONNORAT, ✱, ☉ I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I. . . .	Pharmacodynamie.
DELABY, ✱, ☉ I.	Hydrologie et Hygiène.
PICON, ☉ I.	Chimie minérale
BACH, ☉ I.	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, ✱, ☉ A.	MM. MASCRÉ, ☉ I.	MM. BEDEL, ☉ I.
PICON, ☉ I.	FLEURY, ☉ I.	RÉGNIER, ☉ I.
	BACH, ☉ I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, ☉ I., *agrégué*, chargé des T. P. de
 1^{re} année. Chimie générale.
 FLEURY, ☉ I. et RÉGNIER, ☉ I. : *agrégués*,
 chargés des Travaux de Chimie analytique.
 SOUÈGES, ☉ I. Micrographie.
 LEROUX, ✱, ☉ I. Physique.
 DEVAL, ✱, ☉ I. Microbiologie.
 DELABY, ✱, ☉ I., PICON, ☉ I. et MASCRÉ, ☉ I. :
agrégués, chargés des Travaux généraux de 4^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. GARNIER, ☉ A.



A M. LE PROFESSEUR BOUGAULT

Hommage de respectueuse reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549924_0070

Contribution à l'Étude des Métanitrophénols iodés et bromés

Introduction.

Schlieper, procédant à l'ioduration du métanitrophénol, obtint un composé iodé de point de fusion 134° qu'il déclara être le monoiodonitrophénol.

Il en fit l'analyse et trouva les chiffres suivants :

I pour 100 : théorie.....	47,92
trouvé.....	48,69 et 53,71

Il attribua les écarts entre les résultats de l'analyse et la théorie à des purifications défectueuses du dérivé iodé ; il obtint toujours ce produit amorphe et ne réussit qu'une seule fois à le faire cristalliser dans l'alcool étendu ; néanmoins, il considéra ce corps comme un composé défini.

Le but de cet ouvrage a été de reprendre l'étude du monoiodonitrophénol de Schlieper et d'étudier également l'action du brome sur le métanitrophénol.

Pour effectuer ce travail nous avons préparé du métanitrophénol à partir de la métanitriline en procédant de la manière suivante :

Dans un verre à pied contenant 50 cm^3 d'acide sulfurique concentré, on laisse tomber peu à peu et par

petites portions 30 gr. de métanitriline en agitant continuellement. Le mélange s'échauffe rapidement et, quand il est refroidi, on le verse dans un vase contenant 250 cm^3 d'eau. Au moyen d'un agitateur, on remue sans interruption le mélange afin que le produit soit en fine suspension. On le refroidit à 0° avec de la glace et du sel et l'on introduit en l'espace de trente à quarante-cinq minutes une solution glacée de 15 gr. de nitrite de soude dans 50 gr. d'eau. On enlève ensuite le mélange réfrigérant et l'on entretient l'agitation pendant encore une heure environ.

La solution, revenue à la température ambiante, est versée dans deux flacons renfermant chacun 400 cm^3 d'eau et 25 cm^3 d'acide sulfurique concentré. On porte doucement à l'ébullition que l'on maintient pendant une heure et demie. On laisse refroidir et reposer la solution pendant une nuit. On filtre au papier et l'on extrait le métanitrophénol à l'éther.

Dans une ampoule à décantation, on introduit une certaine quantité de la solution de métanitrophénol que l'on agite vigoureusement à trois reprises avec la moitié d'éther environ. Les liqueurs éthérées sont réunies et distillées ; les derniers 200 cm^3 d'éther sont séchés sur 25 gr. de sulfate de soude anhydre.

Au fur et à mesure de la distillation, la liqueur éthérée brunit de plus en plus et les derniers 20 cm^3 , sont versés dans un petit cristalliseur. Les dernières traces d'éther s'évaporent à l'air libre et le métanitrophénol cristallise en grosses aiguilles jaunes orangées. On pulvérise finement le produit au mortier de verre, on

le laisse sécher dans le vide sulfurique et le métanitro-phénol obtenu se présente sous la forme d'une poudre cristalline, jaune citron fondant à 96°.

Si l'on ne porte la solution du diazoïque que pendant une heure à l'ébullition, le produit obtenu est moins pur, d'une coloration beaucoup plus foncée.

Au cours de nos différentes préparations, nous avons obtenu en observant ce mode opératoire des rendements successifs de : 62,33 %, 65 %, 64,91 %, 63,57 %.

Avant d'exposer les résultats de nos recherches, nous prions M. le Professeur Bougault, qui s'est intéressé à notre travail, qui nous a encouragé de ses conseils précieux et qui nous a fait l'honneur de présider cette thèse, de bien vouloir agréer l'expression de nos sentiments de respectueuse reconnaissance.

Nous adressons à M. le Professeur agrégé Fleury et à M. le Professeur agrégé Bedel nos remerciements les plus sincères pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

* * *

Ce travail a été effectué au Dispensaire de l'Assistance publique du XIV^e arrondissement sous la direction de son Maître regretté M. P. Brenans.

PLAN DE L'OUVRAGE

PREMIÈRE PARTIE

DÉRIVÉS IODÉS DU MÉTANITROPHÉNOL

HISTORIQUE.....	9
GÉNÉRALITÉS.....	17
CHAPITRE I. — <i>Iodo-6-nitro-3-phénol et ses dérivés</i>	21
Ester acétique de l'iodo-6-nitro-3-phénol.....	21
Saponification de l'ester acétique de l'iodo-6-nitro-3-phénol.....	23
Ester méthylique de l'iodo 6-nitro-3-phénol.....	27
Ester éthylique de l'iodo 6-nitro-3-phénol.....	28
Iodo-6-nitro-3-phénoxypropanediol.....	29
Action de l'aniline sur l'iodo-6-nitro-3-phénol.....	31
CHAPITRE II. — <i>Triiodo-nitro-3-phénol et ses dérivés</i>	33
Ester acétique du triiodo-nitro-3-phénol.....	33
Saponification de l'ester acétique du triiodo-nitro-3-phénol.....	36
Ether méthylique du triiodo-nitro-3-phénol.....	38
Ether éthylique du triiodo-nitro-3-phénol.....	38
CHAPITRE III. — <i>Autres modes de préparation des dérivés iodés</i>	40
Action du chlorure d'iode en solution acétique sur le métanitrophénol.....	40
Action de l'iode dissout dans l'alcool méthylique sur le nitro-3-phénol en solution dans l'alcool méthylique, additionnée d'ammoniaque.....	42
Préparation de l'iodo-6-nitro-3-phénol à partir de l'iodo-6-nitro-3-phénylamine.....	43
CHAPITRE IV. — <i>Essais de réduction de l'iodo-6-nitro-3-phénol et du triiodo-nitro-3-phénol</i>	45

DEUXIÈME PARTIE

DÉRIVÉS BROMÉS DU MÉTANITROPHÉNOL

HISTORIQUE.....	50
GÉNÉRALITÉS.....	55
CHAPITRE I. — <i>Bromo-6-nitro-3-phénol. Bromo-4-nitro-3-phénol et leurs dérivés</i>	57
Préparation.....	57
Ester benzoïque du bromo-6-nitro-3-phénol.....	58
Ester acétique du bromo-6-nitro-3-phénol.....	59
Ether oxyde éthylique du bromo-6-nitro-3-phénol.....	60
Ether oxyde éthylique du bromo 4-nitro-3-phénol.....	61
CHAPITRE II. — <i>Essai en vue d'obtenir le dérivé dibromé du métanitrophénol de Lindner</i>	63
CHAPITRE III. — <i>Tribromo-2.4.6-nitro-3-phénol et ses dérivés</i> ..	67
Préparation.....	67
Ester acétique du tribromo-246-nitro-3-phénol.....	68
Ether oxyde éthylique du tribromo-246-nitro-3-phénol..	69
CONCLUSIONS.....	71

PREMIÈRE PARTIE

Dérivés iodés du métanitrophénol.

Historique.

1. — Hählé (1) a le premier préparé un iodométanitrophénol : l'iodo-4-nitro-3-phénol, en effectuant la série des réactions suivantes. Il transforme le paraaminophénol en diacétylparaaminophénol qui, par nitration, produit le diester acétique du nitro-3-amino-4-phénol. Le nitro-3-amino-4-phénol obtenu par saponification de ce dernier composé est transformé en chlorhydrate dont le diazoïque, chauffé en présence d'alcool, fournit le métanitrophénol, puis traité par l'acide iodhydrique donne naissance à l'iodo-4-nitro-3-phénol.

Le diacétylparaaminophénol fut obtenu en traitant le paraaminophénol par l'anhydride acétique. La nitration de ce dérivé a été effectué en l'introduisant, par petites portions, dans de l'acide azotique fumant, refroidi au moyen de glace. La dissolution du diester, d'abord facile, devient vers la fin de la réaction plus

1. *J. pr.*, [2] 43, 1891, p. 72.

lente et il est nécessaire d'agiter alors longuement le mélange. La solution finalement obtenue, d'aspect sirupeux est versée dans l'eau glacée. Le produit obtenu donne, par cristallisation dans l'alcool étendu, des prismes jaune-soufre, P. F., 146-147°, ayant la composition d'un diacétylnitroaminophénol.

La saponification de ce diester a lieu avec les alcalis ou les acides. Dans l'emploi, pour cette saponification, d'un alcali, il faut éviter un excès de ce dernier, afin d'éviter le départ du groupe NH^2 . L'auteur chauffe 5 gr. du diester avec 65 cm³ de solution N de soude, jusqu'à ce que la liqueur prenne une coloration violacée. Il précipite ensuite le nitroparaaminophénol par la quantité correspondante d'acide chlorhydrique. Le nitroparaaminophénol, obtenu à l'état pur, constitue des prismes rouge brun, P. F., 148°.

Le chlorhydrate est obtenu en introduisant le diester, par petites portions, dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. Le sel cristallise par refroidissement de la liqueur. Il est décomposé facilement par l'eau chaude en ses constituants, base et acide.

Pour déterminer la position du groupe NO^2 dans le nitroparaaminophénol, Hählé a songé à remplacer le groupement diazoïque par l'hydrogène, substitution qui devait fournir l'orthonitrophénol ou le métanitrophénol. Il prépare le nitrodiazophénol en traitant le chlorhydrate du nitroparaaminophénol par l'alcool, additionné d'un peu d'acide chlorhydrique concentré de façon à empêcher la décomposition partielle du

sel par l'alcool. Il fait passer dans le mélange bien refroidi un courant de gaz azoteux, puis il précipite une partie du sel du diazoïque ainsi formé par addition d'alcool à 99 %, puis le reste par addition d'éther. En chauffant sous une pression réduite de 30 à 40 millimètres le diazoïque, il observe un fort dégagement d'azote. La réaction achevée, il distille l'alcool, puis il obtient une huile qui, après purification, forme dans le vide, dès cristaux jaunes, P. F., 95-96°, d'un composé identique au métanitrophénol. L'auteur constate de plus qu'en chauffant le sel du diazoïque avec les acides étendus, en vue d'obtenir la nitrohydroquinone, il n'a obtenu dans ses nombreux essais que le métanitrophénol.

Le nitropara-aminophénol de Hähle se transformant, dans ces réactions, en nitro-3-phénol est bien le nitro-3-amino-4-phénol.

En vue d'obtenir l'iodo-4-nitro-3-phénol avec le chlorhydrate de nitro-diazophénol, l'auteur ajoute, peu à peu, le diazoïque à la quantité théorique d'acide iodhydrique bien refroidi. La réaction est un peu violente et une proportion d'iode assez importante se sépare. La réaction terminée a une douce chaleur, on précipite par l'eau l'iodo-4-nitro-5-phénol formé ; aiguilles jaunes, P. F., 156°.

L'auteur n'a pas pu, par ébullition de l'iodo-4-nitro-3-phénol avec une solution alcaline alcoolique obtenir le nitro-dioxyphénol correspondant. Dans cette action, il y a dégagement d'iode et formation de métanitrophénol.

Hähle a décrit le sel de potassium, puis le sel d'argent de l'iodo-4-nitro-3-phénol, Il a préparé l'iodo-4-nitro-3-phénétol à partir du sel d'argent et de l'iodure d'éthyle. aiguilles jaune pâle, P. F. 63°5.

L'éther acétique forme des aiguilles, P. F., 107°5.

2. — Schlieper (1) décrit un métanitrophénol iodé qu'il obtient en ajoutant, à une solution de métanitrophénol dans l'acide acétique, alternativement de l'iode pulvérisé et de l'oxyde de mercure, réactifs employés en quantités théoriques. Pour réussir l'opération, il faut, dit l'auteur agitez fréquemment le vase dans lequel on opère. Quand la couleur brune de l'iode a disparu, on sépare par filtration l'iodure mercurique et on mélange la solution acétique à beaucoup d'eau et à un peu de gaz sulfureux. Schlieper obtint ainsi un iodo métanitrophénol sous forme d'un précipité amorphe jaune pâle pour lequel les cristallisations ne réussissent pas. Une seule fois, il obtint, de l'alcool étendu, l'iodo-nitrophénol en cristaux jaunes brillants de point de fusion : 134°. Le dosage de l'iode de ce composé, incomplètement purifié, lui fournit des chiffres qu'il considéra suffisamment concordants pour affirmer que ce corps était formé, pour la plus grande partie, par un monoiodométanitrophénol.

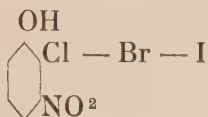
Calculé : I %, 47,92; trouvé : I %, 53,71 et 48,69.

L'auteur a observé que l'halogène brome ou l'halogène iode est enlevé dans la réduction, au moyen du chlorure d'étain, du bromométanitrophénol et de l'iodo-

1. *Berichte*, t. 26, 1893, p. 2467.

métanitrophénol ou de leurs éthers méthyliques, alors que le chlore n'est pas touché dans la réduction du chlorométanitrophénol.

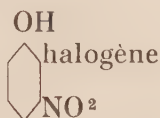
Il attribue cet enlèvement au fait que l'halogène brome ou iode doit se trouver situé entre les deux groupes électro-négatifs du métanitrophénol. Aussi, attribue-t-il à ces nitrophénols halogénés la formule :



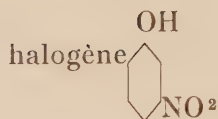
Il démontre que l'atome de chlore, dans le chlorométanitrobenzène, est voisin du groupe oxhydrile, en diazotant la chlorométanisidine correspondante, dont le diazoïque traité d'après la méthode de Friedlander, lui a fourni le chloroanisol (P. E., 198°). Ce dernier composé a été transformé par nitration en chloronitroanisol identique au chlore nitro-anisol (P. F., 93,94°) préparé par Fischli en traitant par le pentachlorure de phosphore le gaïacol et en soumettant l'ortho-chloroanisol ainsi formé à l'action de l'acide azotique.

Schlieper ajoute que le brome ou l'iode se trouve probablement, ainsi qu'il l'a montré pour le chlorométanitroanisol, en position ortho par rapport au groupement oxhydrile, dans le bromométanitrophénol et l'iodométanitrophénol.

Pourtant, il reste, d'après l'auteur à hésiter entre la formule :



et la formule :



Comme nous le montrerons dans ce travail, l'iodo-2-métanitrophénol (P. F., 135°) obtenu par Schlieper, est un mélange de l'iodo-6-nitro-3-phénol et d'un méta nitrophénol triiodé.

3. — Cependant, ce mélange a été considéré comme un composé défini par Datta et Prosad (1) qui l'ont reproduit d'après un mode opératoire différent, sommairement décrit. On ajoute peu à peu une solution d'iode à une dissolution chaude du métanitrophénol dans l'ammoniaque. Vers la fin de l'addition il se forme un dépôt rouge brun qu'on abandonne une nuit pour obtenir une précipitation complète. Le précipité lavé, puis séché fond à 165-167° et constitue le sel d'ammonium du métanitroiodophénol. Abandonné à lui-même, il se décompose peu à peu avec perte d'ammoniaque. Il est insoluble dans l'eau qui le décompose.

Le dosage de l'azote effectué sur le sel immédiatement après son obtention a donné les chiffres suivants :

N %, 9,28 ; Calculé N %, 9,93.

Ce sel d'ammonium traité par l'acide acétique cristallisable fournit l'iodo-2-nitro-3-phénol sous forme de belles aiguilles jaunes, fusibles à 134° que les auteurs ont négligé d'analyser.

1. *Am. Soc.*, 39, 1917, p. 445.

4. — Meldola et Eyre (1) ont décrit l'iodo-6-nitro-3-phénol et son éther méthylique.

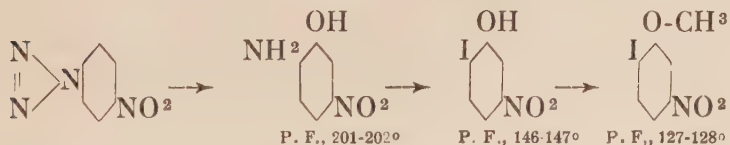
Ils ont préparé l'éther méthylique (aiguilles jaune pâle, P. F., 127-128°) en diazotant la paranitro-ortho-anisidine $C^6H^3(NO^2)(NH^2)(OCH^3)$ et en remplaçant par l'iode le groupe diazonium.

La constitution de la paranitro-orthoanisidine découle de sa transformation en paranitrogaïacol (P. F., 104°) décrit par Meldola (2), puis par Rupe (3).

Meldola et Eyre ont obtenu l'iodo-6-nitro-3-phénol à partir d'un nitro-aminophénol (P. F., 201-202°), obtenu lui-même en traitant par l'acide sulfurique le paranitrobenzène diazo-imidide de Friedlander et Zeitlin (4).

Ils transforment le sel de diazonium du nitro-amino-phénol, au moyen de l'acide iodhydrique, en nitro-3-iodo-6-phénol, qui cristallisé dans l'alcool en aiguilles de couleur ocre, fusibles à 146-147°.

Son sel d'argent est une poudre rouge amorphe qui traité par l'iodure de méthyle, fournit le même nitro iodo-anisol (P. F., 127-128°) que celui obtenu à partir de la paranitro ortho anisidine.



1. *Proc. Chem. Soc.*, 17, 1901, p. 137.
2. *Proc. Chem. Soc.*, 12, 1896, p. 125.
3. *Ber.*, 30, p. 1897, p. 2.446.
4. *Ber.*, 27, 1894, p. 196.

Les auteurs donnent une dernière preuve de la constitution de la paranitroorthoanisidine en copulant le sel de diazonium de cette base avec le β -naphтол et en transformant, au moyen du sulfure d'ammonium, le composé azoïque nitré en composé amino-azoïque, cristallisé en écailles, couleur de bronze, P. F. : $> 300^{\circ}$.

Meldola et Eyre ajoutent que la possibilité de réduire le groupe NO^2 sans séparer, dans la réduction, les atomes d'azote du groupement azoïque, est une preuve que les groupes NH^2 et NO^2 sont en position ortho-para.

Généralités.

Nous avons obtenu l'iodo-6-nitro-3-phénol et un triiodonitro-3-phénol qui se forme en même temps, en moindre proportion, en appliquant plusieurs méthodes d'ioduration.

La méthode de Schlieper (*loc. cit.*) dans laquelle on fait agir l'iode et l'oxyde jaune de mercure sur le métanitrophénol en solution dans l'acide acétique.

Une méthode, que nous avons essayée, emploie comme agent d'ioduration le chlorure d'iode en solution acétique qu'on mélange avec une solution acétique de métanitrophénol.

Celle utilisée par Datta et Prosad (*loc. cit.*) dans laquelle on fait agir l'iode ioduré sur une dissolution de nitrophénol dans l'ammoniaque.

Enfin une dernière méthode consiste à laisser en contact une solution d'iode dans l'alcool méthylique avec une solution de métanitrophénol dans l'alcool méthylique renfermant cinq pour cent d'ammoniaque.

Nous avons obtenu, par ces diverses réactions, l'iodo-6-nitro-3-phénol mélangé à un peu d'un triiodonitro-3-phénol.

L'iode en milieu alcalin n'a pas réagi sur le métanitrophénol en solution alcaline.

Action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure sur le métanitrophénol en solution acétique. — En vue d'obtenir un dérivé monoiodé du métanitrophénol, on ajoute peu à peu et alternativement 12 gr. 7 d'iode (1 mol.) finement pulvérisé, puis 5 gr. 40 d'oxyde jaune de mercure ($1/2$ mol.) en poudre très tenue à une dissolution de 7 gr. de métanitrophénol ($1/2$ mol.) dans 60 cm^3 d'acide acétique cristallisable. On a soin de bien agiter la liqueur après chaque addition et d'attendre, avant de faire un nouvel apport d'iode, que le mélange d'abord coloré en brun se soit décoloré en partie sans toutefois que la coloration brune due à un excès d'iode soit complètement disparue. La réaction qui a lieu assez facilement au début de l'opération devient très lente vers la fin ; aussi est-il nécessaire d'agiter le mélange pendant un certain temps pour que la réaction devienne totale. Ceci a lieu quand la solution acétique, surmontant le biiodure de mercure formé, n'est plus que légèrement jaune. Après un repos de douze heures, on sépare, par filtration au büchner, la solution acétique du produit iodé du biiodure de mercure qu'on lave avec un peu d'acide acétique.

On mélange les solutions acétiques réunies à beaucoup d'eau.

Le précipité jaune brun, un peu gélatineux, ainsi obtenu est recueilli sur un filtre Berzélius, puis lavé avec de l'eau. Il nous a paru peu pratique de séparer ce précipité de l'eau mère par filtration au büchner,

cette dernière filtration, d'ailleurs imparfaite, durant plusieurs heures.

Le produit iodé jaune brun obtenu pèse, après dessiccation à l'air, de 9 à 10 gr. Il commence à fondre vers 120° et la fusion totale a lieu vers 135°, ce qui indique qu'on a un mélange. Très peu soluble dans l'eau chaude, il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme ; soluble à chaud dans le benzène, il est insoluble dans l'éther de pétrole.

Pour séparer les constituants de ce mélange, on dissout à chaud le produit de plusieurs opérations dans le benzène ; on utilise 60 à 70 gr. de benzène pour 18 à 20 gr., produit de deux opérations faites chacune avec 7 gr. de métanitrophénol. La solution abandonne par refroidissement 9 à 10 gr. d'un composé cristallisé en petites aiguilles dures, coloré en jaune brun de point de fusion de 146°-148°. L'eau mère distillée en partie fournit encore une faible proportion (1 gr. environ) du même composé, point de fusion 140-144°.

En distillant à fond cette nouvelle eau mère, on obtient une huile colorée qui, abandonnée à elle-même se prend en une masse cristallisée colorée (6 à 7 gr.) de point de fusion 100-105°.

La purification des portions du composé fusibles entre 140-148° au moyen de cristallisation dans le benzène, fournit bien un corps cristallisé, de point fusion 147-148° ; mais, ainsi purifié, ce composé est encore coloré en brun.

Nous avons préparé son ester acétique dont la purification est facile et qui, saponifié, nous a fourni le

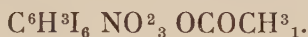
corps pur sous forme d'aiguilles jaunes, fusibles à 148°.

Nous n'avons pu obtenir le composé iodé, fondant à 100-105°, à l'état pur qu'après l'avoir transformé en ester-acétique, qu'on a obtenu à l'état de pureté. La saponification de cet ester nous a fourni un métanitrophénol triiodé cristallisé de point de fusion 135°.

CHAPITRE I

Iodo-6-nitro-3-phénol et ses dérivés.

Ester acétique de l'iodo-6-nitro-3-phénol.



L'estérification de l'iodonitrophénol brut (P. F., 140°-148°) a été effectué au moyen de l'anhydride acétique. On porte lentement à l'ébullition que l'on maintient environ une heure le produit mélangé, dans un ballon chauffé au bain d'huile et surmonté d'un réfrigérant, à deux ou trois fois son poids d'anhydride acétique. Au bout de ce temps, on verse la solution obtenue dans un grand excès d'eau. En agitant vivement le mélange, l'ester précipité bientôt sous forme d'un composé cristallisé qu'on essore et lave bien à l'eau distillée.

Pour le purifier, on le dissout à chaud dans l'alcool. La solution abandonne, en refroidissant, l'ester cristallisé en longues aiguilles, fines, réfringentes, légèrement teintées en jaune, fusibles à 122°.

L'eau mère fournit, après distillation d'une partie de l'alcool, une faible quantité d'un produit iodé cristallise de point de fusion 110°-112°.

L'ester (P. F., 122°) est insoluble dans l'eau ; peu

soluble dans l'alcool à froid, il est très soluble dans l'alcool chaud. Il est très soluble dans l'éther, le chloroforme, l'acide acétique et l'éther acétique.

Son indice de saponification n'a pu être déterminé. Après ébullition de cet ester avec un excès de solution $\frac{N}{2}$ de potasse alcoolique, on obtient une solution rouge foncé d'iodonitrophénate de potassium. Cette liqueur additionnée de quelques gouttes de solution alcoolique de phtaléine du phénol, puis, peu à peu, d'acide chlorhydrique $\frac{N}{2}$ se colore en brun tirant sur le vert, ce qui ne permet pas d'évaluer exactement l'excès d'alcali.

Si on distille l'alcool, après avoir saturé l'excès d'alcali, et si on évapore le liquide résiduel à quelques centimètres cubes, on obtient, après refroidissement un produit fortement coloré en brun (1 gr. 25).

L'eau mère renferme un peu d'iode sous forme d'iodure. Après avoir maintenu à l'ébullition la solution benzénique du composé iodé coloré, additionnée de noir de sang, la solution filtrée, fournit l'iodonitrophénol cristallisé en belles aiguilles jaunes, de point de fusion 149°.

Dosage de l'iode dans l'ester acétique par le procédé à la chaux. — Subst., 0 gr. 4135 ; I Ag, 0 gr. 320 ; I pour la prise d'essai : 0 gr. 17.297.

	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ⁵ O ⁴ N I
I pour 100.....	41,83	41,36

Saponification de l'ester acétique de l'iodo-6-nitro-3-phénol.

On ajoute à une solution de 15 gr. 35 de l'ester dans 130 gr. d'alcool à 95°, 13 gr. 30 de lessive soude renfermant 4 gr. d'hydroxyde de sodium. On porte la dissolution contenue dans un ballon, surmonté d'un réfrigérant à reflux, sur un bain-marie bouillant. Après avoir maintenu, une heure durant, la liqueur à l'ébullition, on distille avec précaution les trois quarts de l'alcool. Il faut, en effet, éviter de chasser une trop grande partie de l'alcool afin d'empêcher l'action oxydante avec un départ d'iode, d'un léger excès d'alcali.

Le liquide résiduel, refroidi, est additionné d'eau pour dissoudre les sels formés dans la saponification, puis on acidifie la liqueur par la quantité d'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué.

On obtient ainsi l'iodo-6-nitro-3-phénol à l'état pur sous forme d'un précipité jaune, qu'on recueille, lave et dessèche. Le rendement est celui indiqué par la théorie.

L'iodo-6-nitro-3-phénol, insoluble dans l'eau est très soluble dans les solvants organiques usuels, le benzène excepté. Il est insoluble dans la ligroïne. Il est soluble dans l'aniline: si on chauffe la solution, puis on la verse après refroidissement dans l'acide chlorhydrique dilué, l'iodonitrophénol précipite inaltéré; l'iode n'a pas été arraché.

Il cristallise dans le benzène en belles aiguilles jaunes, plates ; point de fusion 148°.

Il est soluble dans les solutions alcalines.

Les alcalis en solution dans l'alcool, agissant à chaud, enlèvent l'iode d'une partie du produit avec formation de nitrophénol.

Dosage de l'iode par le procédé à la chaux. — Subst., 0 gr. 4.155 ; I Ag, 0 gr. 3.665 ; I pour la prise d'essai 0 gr. 1981.

	Trouvé	Calculé pour C ⁶ H ⁴ O ² N I
	—	—
I pour 100	47 gr. 67	47,92

En vue d'étudier le produit iodé (P. F., 110°-112°) obtenu dans les dernières cristallisations de l'ester acétique de l'iodonitrophénol brut, on maintient à l'ébullition pendant une heure, une solution de 3 gr. 10 de ce composé dans l'alcool additionné de 20 cm³ de soude N. Après distillation d'une grande partie de l'alcool, addition d'eau au résidu et acidification, on a recueilli 2 gr. 40 d'un corps jaune, fondant à 135° en un liquide laiteux qui devient limpide vers 140°.

Ce dernier composé a été transformé en éther oxyde éthylique encore impur de point de fusion 76-84°. L'éther oxyde éthylique de l'iodo-6-nitro-3-phénol, à l'état de pureté, fond à 84°.

Aussi, l'ester acétique (P. F., 110-112°) est un mélange, dont il est très difficile de séparer les constituants, de l'ester de l'iodonitrophénol et d'une faible proportion de l'ester du métamitrophénol.

Sel de sodium de l'iodo-6-nitro-3-phénol, $C^6H^3(I)_6(NO^2)_3(ONa)_1$. — Ce corps a été obtenu en dissolvant à chaud le nitrophénol iodé dans la quantité théorique de solution N de soude, additionnée de son volume d'eau. La solution abandonne par refroidissement et évaporation d'une partie de la liqueur le sel de sodium sous forme de fines aiguilles rouges qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

ANALYSE. — Dosage par pesée de l'iodonitrophénol extrait par l'éther après décomposition du sel par l'acide sulfurique, Dosage, sur la même prise d'essai, du sodium à l'état de sulfate de sodium.

On dissout une prise d'essai du sel, voisine de 1 gr. dans 20 cm³ d'eau. On ajoute à la solution, mise dans une ampoule à décantation, 10 cm³ d'acide sulfurique N et on extrait l'acide iodonitrophénol, ainsi déplacé, avec 50 cm³ d'éther employés en trois fois.

Le résidu de l'évaporation des solutions éthérées dans un vase taré constitue le nitrophénol iodé que l'on dessèche dans le vide en présence d'acide sulfurique et que l'on pèse.

La solution de sulfate de sodium séparée de la solution éthérée est évaporée dans un creuset taré; le résidu est calciné et pesé.

Le coefficient permettant de transformer le sulfate de sodium en sodium est 0,3239.

Prise d'essai en sel : 0 gr. 805 ; SO^4Na^2 : 0 gr. 1915 ; Na pour la prise d'essai : 0,0620. Iodonitrophénol pour la prise d'essai : 0,730.

	Trouvé	Calculé pour $C^6H^3O^3N Na$
Na pour 100.....	7,70	8,01
	Trouvé	Calculé
Iodonitrophénol pour 100.....	90,68	91,98

Sel de baryum hydraté ($C^6H^3I_6NO^2_3O$)² Ba, 4 OH². — Ce corps est obtenu en dissolvant à chaud l'iodo-6-nitro-3-phénol dans un léger excès d'eau de baryte additionnée de son volume d'eau. Le sel formé cristallise en aiguilles rouges par refroidissement de la solution qui a été filtrée. Séché dans le vide en présence d'acide sulfurique, ce sel est peu soluble dans l'eau froide ; il est assez soluble dans l'eau chaude.

ANALYSE. — Dosage de l'iodonitrophénol extrait par l'éther, après séparation du phénol par l'acide chlorhydrique dilué et dosage du baryum à l'état de sulfate sur la solution de chlorure de baryum.

On additionne la solution aqueuse de la prise d'essai, placée dans une ampoule à décantation, d'un léger excès d'acide chlorhydrique étendu d'eau. On extrait le nitrophénol iodé ainsi déplacé au moyen d'éther employé en plusieurs fois. Le résidu de l'évaporation de la solution étherée, faite dans un vase taré est constitué par le nitrophénol iodé qui est desséché dans le vide en présence d'acide sulfurique et qui est pesé.

La solution de chlorure de baryum séparée de l'éther est évaporée à sec, au bain-marie bouillant, dans un creuset taré, puis le chlorure de baryum est trans-

formé en sulfate de baryum qu'on pèse après calcination.

Prise d'essai du sel : 0 gr. 647 ; SO^4Ba : 0 gr. 2.027 ;
Ba pour la prise d'essai : 0 gr. 1.191.

Iodonitrophénol pour la prise d'essai : 0 gr. 4.635.

	Trouvé	Calculé pour $(\text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^6\text{N}^2\text{I})^2\text{Ba}_4\text{OH}^2$
Ba pour 100.....	18,42	18,58
Iodonitrophénol pour 100 ..	71,63	71,91

Ether méthylique de l'iodo-6-nitro-3-phénol.



Pour préparer cet éther on dissout 2 gr. 65 d'iodonitrophénol dans 50 gr. d'alcool à 95°, puis on additionne cette solution de 12 cm³ de soude N et d'un excès d'iodure de méthyle. La liqueur contenue dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux est chauffée au bain-marie jusqu'à ébullition qu'on maintient environ une heure. La réaction terminée, on distille complètement l'alcool, puis on mélange le résidu, formé par l'éther, à l'eau qui dissout l'iodure. On essore le composé éthéré qu'on dissout à chaud dans l'alcool. La solution abandonne par refroidissement une première fraction de l'éther sous forme de fines aiguilles jaune pâle fusibles à 128-129°. On obtient en distillant une partie de l'eau mère une dernière fraction cristallisée de point de fusion 127-128°.

Cet éther est peu soluble dans l'alcool,

Meldola et Eyre (*loc. cit.*) ont décrit cet éther cris-

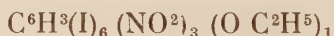
tallisé en aiguilles jaune paille, point de fusion : 127-128°.

Les propriétés physiques de l'éther méthylique (P. F., 129°) de l'iodométanitrophénol (P. F., 148°) ce dernier obtenu par nous dans l'action de l'iode et de l'oxyde de mercure sur le métanitrophénol étant identique à celles de l'éther méthylique (P. F., 127-128°), préparé par Meldola et Eyre avec l'iodo 6-nitro-3-phénol (P. F., 147°) de constitution certaine, nous indiquent que l'iodométanitrophénol que nous avons obtenu est bien l'isomère $C^6H^3(I)_6(NO^2)_3(OH)_1$.

Dosage de l'iode par le procédé à la chaux. — Subs., 0 gr. 315 ; I Ag : 0 gr. 265 ; I pour la prise d'essai :

	Trouvé	Calculé pour $C^7H^6O^3NI$
I pour 100.....	45,47	45,51

Ether éthylique de l'iodo-6-nitro-3-phénol.



Cet éther, non encore décrit, a été obtenu en portant à l'ébullition qu'on maintient une heure durant une solution alcoolique de l'iodonitrophénol additionnée de la quantité théorique de soude N et d'un excès d'iodure d'éthyle. La liqueur est contenue dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. La réaction terminée, on distille une grande partie de l'alcool. Par refroidissement du mélange résiduel le composé éthéré, qui est sous forme d'une huile, se prend en

une masse cristallisée qu'on essore et qu'on lave avec de l'eau.

L'éther éthylique cristallise dans l'alcool en longues aiguilles teintées en jaune, réfringentes, fusibles à 84°.

Il est insoluble dans l'eau ; peu soluble dans l'alcool froid, il est plus soluble dans l'alcool à chaud.

Dosage de l'iode par le procédé à la chaux. — Subst., 0 gr. 397 ; I Ag : 0 gr. 3.175 ; iode pour la prise d'essai : 0 gr. 17.162.

	Trouvé	Calculé pour $C^6H^3O^3NI$
I pour 100	43,22	43,34

Iodo-6-nitro-3-phénoxypropanediol.



Ce composé nouveau s'obtient en dissolvant 2 gr. 65 d'iodonitrophénol dans 15 cm³ d'alcool à 95° ; on ajoute à la solution 1 gr. 35 de lessive de soude (0 gr. 40 de OH Na), puis un léger excès de monochlorhydrine de la glycérine. On chauffe la liqueur, renfermée dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, jusqu'à l'ébullition qu'on maintient une heure. On distille l'alcool et on additionne le résidu d'eau chaude. Une grande partie du composé formé entre en solution à l'exception d'une faible fraction qui se présente sous forme d'une huile. En refroidissant ce mélange, on obtient le composé (1 gr. 65) à l'état cristallisé qu'on essore. Sa purification est difficile, du fait que la réaction a été incomplète. On traite le produit par l'eau

chaude qui dissout le sel de sodium de l'iodonitrophénol qui n'a pas réagi et laisse insoluble une huile qui constitue l'éther oxyde alcool. La solution aqueuse séparée du composé huileux est acidulée ; l'iodonitrophénol n'ayant pas réagi précipite à l'état impur (P. F., 137-140°).

Le composé huileux qui est devenu solide est cristallisé dans l'alcool faible, puis dans le chloroforme. Ainsi purifié, l'iodo-6-nitro-3-phénoxypropanediol est en fines aiguilles blanches, molles, de point de fusion 113-114°.

Cet éther oxyde-glycol est peu soluble dans l'eau ; soluble dans l'alcool, il est moins soluble dans le chloroforme et le benzène.

Dosage d'iode par le procédé à la chaux. — Subst., 0 gr. 3.445 ; I Ag, 0 gr. 240 ; Iode pour la prise d'essai 0 gr. 12.970.

	Trouvé	Calculé pour $C^9H^{10}O^5N\ I$
	—	—
Iode pour 100.....	37,65	37,46

Lorsqu'on fait réagir ainsi la monochlorhydrine de la glycérine sur l'iodo-6-nitro-3-phénol en solution alcoolique, il n'y a pas fixation, sur la molécule, de la monochlorhydrine par le groupement CHOH mais par la fonction alcool primaire CH^2OH .

D'après les expériences de Denigès, on sait qu'en oxydant la glycérine par de l'eau bromée, on obtient la dioxycétone :



Cette dioxyacétone en présence d'acide sulfurique donne des produits colorés par condensation de son produit de déshydratation : le méthylglyoxal $\text{CH}^3-\text{CO}-\text{COH}$ avec divers composés phénoliques.

On prend 0 gr. 20 de iodo-6 nitro-3-phénoxypropandiol que l'on dissout dans 10 cm³ d'alcool à 90° ; on ajoute 10 cm³ de solution bromée (0 cm³ 4 de brome dans 100 gr. d'eau + 4 gr. de bromure de potassium). On porte au bain-marie bouillant pendant vingt minutes ; le brome a disparu et la solution alcoolique a une légère teinte jaune pâle. On a ainsi la liqueur bromée contenant la dioxyacétone.

Réactions de coloration : on prend trois tubes à essais ; dans chacun d'eux, on met 0 cm³ 1 d'une solution alcoolique au $\frac{1}{20}$ de résorcine, de thymol, de B-naphtol. Puis on ajoute dans chacun de ces tubes 0 cm³ 4 de la solution bromée, 0 cm³ 4 d'eau et enfin 2 cm³ 5 d'acide sulfurique. On porte le tube à B-naphtol pendant trois minutes au bain-marie ; non les autres et l'on observe les colorations suivantes :

Tube à B naphtol.....	coloration vert clair
Tube à résorcine	coloration rouge
Tube à thymol.....	coloration rouge violet

Action de l'aniline sur l'iodo-6-nitro-3-phénol.

On sait que la mobilité des éléments halogénés fixés dans une molécule organique est influencée par

le voisinage plus ou moins immédiat d'autres groupements substitués dans la molécule, groupement nitré par exemple comme dans l'iodo-6-nitro-3-phénol.

Nous avons donc songé à faire réagir sur ce composé l'aniline dans le but d'obtenir par l'enlèvement de l'atome d'iode, le $C^6H^5NH_2 - C^6H^3 - NO_2 - OH$, phénylamino-6-nitrophénol.

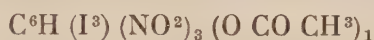
On chauffe pendant quelques minutes, à l'ébullition, un mélange de 0 gr. 50 d'iodo-6-nitro-3-phénol et de 4 gr. d'aniline incolore ; on obtient une solution tirant un peu sur le rouge. On verse le mélange refroidi dans l'acide chlorhydrique dilué au tiers. Le précipité jaune pâle obtenu est recueilli, séché, il fond à 148° . L'eau mère ne renferme pas d'iode.

La réaction envisagée n'a donc pas lieu, l'iode paraissant fixé solidement dans l'iodo-6-nitro-3-phénol.

CHAPITRE II

Triiodo-nitro-3-phénol et ses dérivés.

Éther acétique du triiodo-nitro-3-phénol.



Le produit iodé (P. F., 100-105°), obtenu en même temps que l'iodo-6-nitro-3-phénol, dans l'action de l'iode (1 mol.) et de l'oxyde jaune (1/2 mol.) sur le métanitrophénol (1 mol.) en solution, n'a pu être obtenu à l'état de pureté qu'après sa transformation en ester acétique et saponification de ce dernier.

L'acétylation a été faite avec l'anhydride acétique. Le produit (11 gr. 30) placé dans un ballon est additionné de deux à trois fois son poids d'anhydride acétique. On adapte au ballon, placé dans un bain d'huile, un réfrigérant à reflux. On porte la liqueur à l'ébullition lente qu'on maintient une heure. On verse la solution obtenue dans un grand volume d'eau. En agitant fréquemment le mélange, le produit huileux qui s'est séparé au fond de l'eau, se prend au bout de quelques heures en une masse cristallisée. Après l'avoir pulvérisée au mortier, on l'essore et la lave avec de l'eau. On dissout à chaud l'ester ainsi obtenu dans

200 gr. d'alcool à 95°. En refroidissant, la solution filtrée chaude dépose les trois quarts de l'ester (7 gr. 50) sous forme de cristaux aplatis, de point de fusion 185°. En distillant la bonne moitié de la solution mère, on obtient des cristaux (1 gr. 35) fusibles 175-182°. La dernière eau mère fournit 1 gr. 40 d'un produit fondant aux environs de 122°; ce composé est l'ester acétique encore impur de l'iode-6-nitro-3-phénol.

Pour purifier les deux premières fractions (8 gr. 85) de l'ester du triiodonitrophénol, on les dissout, au bain-marie, dans 50 gr. d'éther acétique. On obtient ainsi deux cristallisations qui ont donné l'une 5 gr. de l'ester de point de fusion : 187° et l'autre 2 gr. 25 de l'ester fondant à 184-186°.

L'ester acétique du triiodométanitrophénol obtenu ainsi à l'état pur est en tablettes incolores, en forme de losanges, réfrigentes, de point de fusion 186-187°, peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'éther acétique.

Dosage de l'iode par le procédé à la chaux. — Subst., 0 gr. 4005 et 0,4475 : I Ag ; 0 gr. 5025 et 0.557 ; iode pour la prise d'essai : 0 gr. 27162 et 0,30108.

	Trouvé	Calculé pour $C^6H^3O^4NI^3$
Iode pour 100	67.82 et 67.28	68.15

Nous avons essayé de déterminer l'indice de saponification de l'ester acétique du triiodométanitrophénol de poids moléculaire 559.

On introduit 2 gr. 80 de l'ester dans un ballon : on y ajoute 30 cm³ de potasse alcoolique N/2, puis 20 cm³ d'alcool à 95°, après avoir muni le ballon, placé sur un bain-marie, d'un réfrigérant ascendant, on porte la liqueur à l'ébullition qu'on maintient une heure. On ajoute alors à la solution quelques gouttes de phtaléine du phénol, puis à l'aide d'une burette graduée de l'acide chlorhydrique N/2 jusqu'à décoloration visible.

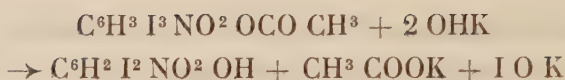
Volume d'acide chlorhydrique utilisé	Volume de solution de potasse alcoolique mis en réaction
9 cm ³ 5	30 cm ³
Poids d'alcali ayant réagi.	$20,5 \times 0,028 = 0 \text{ gr. } 574$
Trouvé : Indice de saponification.	$\frac{0,574}{2,8} = 205 \text{ mmgr.}$
Théorie : Indice de saponification.	$\frac{58}{559} = 100 \text{ mmgr.}$

Un autre essai de saponification, fait avec 1 gr. 40 de l'ester et 30 cm³ de solution alcoolique de potasse N/2, a utilisé la potasse de 10 cm³ c'est-à-dire 0 gr. 28 de OH K.

Trouvé : indice de saponification : 200 mmgr.

Les nombres trouvés dans ces deux essais de détermination de l'indice de saponification du triiodonitrophénol sont deux fois plus grands que l'indice de saponification théorique qui est 100.

Comment expliquer cette anomalie ? Nous pensons que dans ces réactions la potasse alcoolique absorbe un atome d'iode de nitrophénoltriiodé en formant un nitrophénol diiodé et de l'hypoiodite de potassium, d'après l'équation :



Ceci expliquerait l'absorption d'une trop forte proportion d'alcali, et le chiffre de l'indice de saponification double de celui que nous devrions trouver.

Si, après avoir distillé l'alcool du premier essai, on ajoute au résidu de l'eau pour le dissoudre, puis si on acidule la solution rouge, d'ailleurs imparfaite, on obtient un précipité coloré qui, séché, pèse 2 gr. 48. Pour le purifier, on le dissout dans le benzène additionné de noir de sang et on maintient la solution à l'ébullition une demi-heure. Le liquide filtré à chaud dépose le triiodonitrophénol, non altéré par la potasse alcoolique, sous forme de cristaux jaunes, point de fusion : 135-136°. L'addition d'eau de Javel à l'eau mère acide, séparée du produit coloré en brun et additionnée d'un peu de chloroforme, précipite de l'iode qui colore le chloroforme en violet.

Ces essais indiquent que le triiodonitrophénol est assez altérable par la potasse alcoolique.

Saponification de l'ester acétique du triiodométanitrophénol.

On dissout, à une douce chaleur, 8 gr. d'ester dans 80 à 90 cm³ d'alcool à 95°, puis on ajoute à la solution 7 gr. de lessive de soude (soit 2 gr. 10 d'hydroxyde de sodium). La liqueur déjà colorée en rouge, contenue dans un ballon placé sur un bain-marie bouillant

et surmonté d'un réfrigérant à reflux, est portée à l'ébullition. Au bout d'une heure, on distille environ 45 cm³ d'alcool. On ajoute au liquide restant de l'eau puis on distille de nouveau 40 cm³ environ. On étend le résidu avec de l'eau de façon à dissoudre le sel de sodium formé, puis on acidule la solution par l'acide sulfurique dilué. Le précipité jaune obtenu est essoré, lavé et séché à l'étuve. Les eaux mères renferment des traces d'iode ; néanmoins le rendement est de 7 gr. 10 au lieu de 7 gr. 35, rendement théorique.

Le triiodonitrophénol ainsi obtenu est en fines aiguilles, jaunes pâles, de point de fusion 135°. Il est très soluble dans les solvants organiques, la ligroïne exceptée. Il cristallise dans un mélange de benzène et de ligroïne en belles aiguilles jaunes, en forme de paillettes. Ce nitrophénol triiodé ne se prête pas à un dosage acidimétrique en présence de phthaléine du phénol. Il cristallise par refroidissement de sa solution benzénique en gros cristaux prismatiques, jaune-brun, réfrigents, qui deviennent ternes quand on les maintient à une douce chaleur, en prenant une couleur jaune-paille.

Dosage de l'iode par le procédé à la chaux. — Subst., 0 gr. 348 ; I Ag, 0 gr. 4745 ; iode pour le prise d'essai : 0 gr. 25648.

	Trouvé	Calculé pour $C^6HO^3NI^3$
Iode pour 100 , , , , ,	73,70	73,68

Pour caractériser ce triiodométanitrophénol qui est ou l'isomère $C^6H(I^3)2.4.6(NO^2)_3(OH)_1$ ou l'iso-

mère 1, 3, 2, 5, 6 nous avons préparé l'éther méthyl-
lique et l'éther éthylique.

Ether méthylique du triiodo-nitro-3-phénol.



On ajoute à une solution de 2 gr. 60 du triiodomé-
tanitrophénol dans 30 cm³ d'alcool à 95°, 5 cm³ de
soude N (c'est-à-dire 0 gr. 20 de OH Na), puis un excès
d'iodure de méthyle. Le mélange contenu dans un ballon
placé sur un bain-marie et surmonté d'un réfrigérant
ascendant, est portée à une douce ébullition pendant
une heure. On distille l'alcool et on additionne d'eau
le résidu. L'éther oxyde ainsi préparé est essoré et
séché. Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles
jaune pâle, fusibles à 126°.

Dosage de l'iode par le procédé à la chaux. — Subst.,
0 gr. 269 ; I Ag, 0 gr. 358 ; iode pour la prise d'essai :
0 gr. 1035.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^3\text{N I}^3$
Iode pour 100	71,93	71,75

Ether éthylique du triiodo-nitro-3-phénol.



Cet éther a été préparé en ajoutant à une solution
de 2 gr. 58 du nitrophénoltriiodé dans 20 cm³ d'alcool
à 95° ; 5 cm³ de soude N (soit 0 gr. 20 de OH Na), puis

un léger excès d'iodure d'éthyle. Le mélange est maintenu à l'ébullition pendant une heure. On distille l'alcool et additionne d'eau le résidu. Le produit huileux ainsi formé, séparé du liquide, se prend en une masse cristallisée par addition d'un peu d'alcool. On essore l'éther qui cristallise par refroidissement de sa solution dans l'alcool à 95°, en petites paillettes rectangulaires, teintées de jaune, de point de fusion 92°.

Dose de l'iode par le procédé à la chaux. — Subst., 0 gr. 460 ; I Ag, 0 gr. 590 ; iode pour la prise d'essai : 0 gr. 3189.

	Trouvé	Calculé pour $C^8H^8O^3NI^3$
Iode pour 100	63,34	69,90

CHAPITRE III

Autres modes de préparation des dérivés iodés.

Action du chlorure d'iode en solution acétique sur le métanitrophénol.

On additionne une solution préalablement refroidie de 7 gr. de métanitrophénol dans 10 cm³ d'acide acétique à une dissolution de 8 gr. de chlorure d'iode dans 10 cm³ d'acide acétique. On ajoute à la liqueur 50 cm³ d'eau et on abandonne le mélange au repos pendant quarante-huit heures, ce qui détermine la formation d'un précipité. On fait passer dans tout le mélange un courant de vapeur d'eau qui entraîne seulement l'iode qui n'a pas réagi. On essore le précipité non entraîné après refroidissement de la liqueur; on le dessèche dans le vide en présence d'acide sulfurique. Le rendement est de 10 gr.

On dissout le produit brut (10 gr.) dans 40 cm³ de benzène bouillant. La dissolution abandonne à froid une première cristallisation (4 gr. 70), d'un composé iodé fondant à 144°. L'eau mère, concentrée par distillation d'une partie du benzène, fournit une deuxième

portion du produit dont le point de fusion est 142°-144°. La nouvelle eau mère donne un produit fondant à 150° qu'on n'a pas étudié.

Nous avons transformé les deux portions (5 gr. 35) fondant à 142-144° en ester acétique au moyen de l'anhydride acétique. L'ester brut a été purifié par cristallisation dans l'alcool. Il constitue des aiguilles fusibles à 120°. Poids : 5 gr. 90.

Cet ester a été ensuite saponifié. On ajoute, pour cela, 5 gr. de lessive de soude à la dissolution des 5 gr. 90 de l'ester dans 50 à 55 cm³ d'alcool à 95° et on maintient la liqueur colorée en rouge à l'ébullition pendant une demi-heure. On distille une partie de l'alcool, on ajoute au résidu cristallisé de l'eau pour le dissoudre, puis on acidifie la solution au moyen de 10 à 15 cm³ d'acide sulfurique 3 N. Le composé iodé ainsi précipité est jaune ; il fond à 147-148°. Poids : 4 gr. 55.

Son point de fusion ainsi que ses propriétés physiques l'identifient à l'iodo-6-nitro-3 phénol.

Pour établir mieux l'identité de ce composé iodé avec l'iodo-6-nitro-3-phénol, on a préparé son éther-oxyde éthylique.

On maintient à l'ébullition, pendant une heure, une solution alcoolique renfermant 4 gr. 20 du composé iodé fondant à 147-148°, et additionnée de 15 cm³ de soude N et d'un léger excès d'iode d'éthyle (2 gr. 80-3 gr.). La réaction terminée, on distille une grande partie de l'alcool ; on ajoute au résidu de l'eau. L'éther formé est sous forme d'une huile qui se prend bientôt

en une masse cristalline. On l'essore, le lave et le dissout dans l'alcool à chaud. Par refroidissement, la solution dépose l'éther oxyde sous forme d'aiguilles, teintées de jaune, ayant le point de fusion (84°) de l'éther oxyde éthylique de l'iodo-6-nitro-3-phénol.

Action de l'iode dissout dans l'alcool méthylique sur le nitro-3-phénol en solution dans l'alcool méthylique, additionnée d'ammoniaque.

On ajoute une solution de 13 gr. d'iode dans 50 à 60 cm³ d'alcool méthylique, à une dissolution de 6 gr. 75 de métanitrophénol dans 20 cm³ d'alcool méthylique, puis 5 cm³ d'ammoniaque. On laisse la liqueur au repos jusqu'à évaporation presque totale, ce qui demande plusieurs jours, puis on achève l'évaporation au bain-marie. On ajoute au résidu 60 cm³ d'eau, puis on acidifie le mélange avec de l'acide acétique. On enlève l'iode qui n'a pas réagi au moyen d'une solution concentrée de gaz sulfureux, puis on essore le précipité que l'on sèche dans le vide sur l'acide sulfurique. On le dissout à chaud dans le benzène. La solution abandonne par refroidissement une première partie du composé iodé sous forme de cristaux jaunes, point de fusion : 140-147°. L'eau mère après distillation d'une partie du benzène, dans un composé plus coloré. Le produit jaune a été transformé en ester acétique qui cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches fusibles à 120-122°, point de fusion de

l'ester de l'iodo-6-nitro-3 phénol. L'ester acétique du produit coloré fond à 173° ; on n'en a pas continué l'étude.

Ce procédé d'iodation du métanitrophénol, ne nous ayant pas fourni de bons rendements, n'est pas préférable aux procédés de préparation déjà indiqués pour l'iodo 6 nitro 3-phénol.

Préparation de l'iodo-6-nitro-3-phénol à partir de l'iodo-6-nitro-3-phénylamine.

Nous avons aussi préparé l'iodo-6-nitro-3-phénol à partir de l'iodo-6-nitro-3-phénylamine $C^6H^3(I)_6(NO^2)_3(NH^2)_1$, point de fusion : 160°5, obtenu par M. Paul Brenans dans l'action du chlorure d'iode sur la métanitriline. La constitution de cette métanitriline iodée a été établie de façon certaine par cet auteur en la transformant, par l'intermédiaire de son diazoïque, en nitrobenzène iodé $C^6H^4(I)_4(NO^2)_1$, fusible à 174°.

Körner et Belasio (1) ont confirmé la constitution de la métanitriline iodée de M. Brenans.

Pour obtenir l'iodo-6-nitro-3-phénol en partant de l'iodo-6-nitro-3-phénylamine, on dissout 3 gr. 60 de cette amine dans 10 gr. d'acide sulfurique en s'aidant de la chaleur. On verse la solution, peu à peu et en agitant, dans 70 à 80 cm³ d'eau glacée. On ajoute très lentement, tout en agitant, au produit précipité ainsi à l'état très divisé et refroidi à 0°, une solution de

1. Körner et Belasio, *Atti R. Accad. dei Lincei*, Roma [5], t. 17, I, 679-90, 6-6-1908.

1 gr. 05 de nitrite de sodium dans 10 cm³ d'eau. On continue à agiter, pendant une à deux heures, le mélange qui se fluidie fortement. La diazotation terminée, on porte progressivement la liqueur à 80°-90° ; de l'azote se dégage ainsi que de l'iode et un produit huileux noir apparaît. Après refroidissement, on recueille le composé qui s'est pris en masse et on le lave. On le purifie en le dissolvant dans de la soude N ; la solution rouge obtenue et filtrée est acidulée par l'acide sulfurique N. On obtient ainsi un précipité qui, séché, est purifiée de nouveau en le traitant à chaud par le benzène, en présence de noir de sang. La dissolution benzénique filtrée et concentrée abandonne des cristaux jaune pâle de point de fusion : 146°-147°, formés par l'iodo-6-nitro-3-phénol. Le rendement n'est guère que de 30 %, car, dans la réaction, il y a eu départ d'une quantité appréciable d'iode.

CHAPITRE IV

Essais de réduction de l'iodo-6-nitro-3-phénol et du triiodo-nitro-3-phénol.

I. — Dans le but de transformer l'iodo-6-nitro-3-phénol en iodo-6-amino-3-phénol, nous avons essayé différents réducteurs.

Schlieper (*loc. cit.*) avait signalé que l'action réductrice du chlorure d'étain enlevait totalement l'iode du composé pour la constitution duquel il envisageait ou celle de la formule $C^6H^3(I_2)(NO^2)_3(OH)_1$ ou celle de la formule $C^6H^3(I)_6(NO^2)_3(OH)_1$, composé qui, comme nous l'avons indiqué, est un mélange renfermant une forte proportion de l'iodo-6-nitro-3-phénol.

Nous avons vérifié ce fait et le produit obtenu dans la réduction, au moyen du chlorure stanneux, de l'iodo-6-nitro-3-phénol à l'état pur, était le chlorhydrate de l'amino-3-phénol.

On introduit peu à peu 2 gr. 65 de l'iodo-6-nitro-3-phénol dans une solution de 7 gr. 50 de chlorure d'étain dans 20 cm³ d'alcool additionné de 7 à 8 cm³ d'acide chlorhydrique. La réaction terminée, on distille l'alcool qui est coloré par de l'iode. Le résidu est

dissout dans l'eau et la solution étendue est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré. On sépare, par filtration, le sulfure d'étain de la solution chlorhydrique qu'on distille dans le vide. Le résidu de la distillation est repris par l'alcool et on évapore la solution alcoolique. On obtient ainsi des cristaux plats, blancs, exempts d'iode, de point de fusion : 220°-226° identiques au chlorhydrate d'amino-3-phénol.

L'essai de réduction de l'iodo-6-nitro-3-phénol au moyen de l'oxyde ferreux a été fait dans les conditions suivantes.

On dissout à chaud 4 gr. 50 du dérivé nitré iodé dans 150 cm³ d'eau additionnée de 30 cm³ d'ammoniac. La solution est refroidie et dès que le sel ammoniacal commence à cristalliser, on verse la liqueur dans une solution froide de 35 gr. de sulfate ferreux dans 70 cm³ d'eau. On laisse en contact le mélange pendant deux jours, en agitant de temps en temps. On sépare alors par filtration l'oxyde ferrique de la solution alcaline colorée en rouge pâle. On acidule légèrement cette dernière par l'acide acétique. On obtient ainsi 0 gr. 45 d'un composé noir, renfermant de l'iode. L'eau mère colorée en jaune est distillée dans le vide. Le résidu de la distillation est formé d'un produit noir (1 gr.) et de cristaux de sulfate d'ammonium qu'on enlève avec un peu d'eau.

L'oxyde ferrique est traité par l'eau chaude ; la liqueur légèrement alcaline est séparée de l'oxyde, acidulée par l'acide acétique, puis distillée dans le vide. Le résidu (0 gr. 20) coloré, huileux à chaud, ren-

ferme de l'iode. L'oxyde ferrique séché est épuisé à chaud par l'alcool. La solution alcoolique filtrée et évaporée fournit un résidu noir.

L'ensemble du composé noir (1 gr. 65) renferme de l'iode ; il ne contient pas de soufre ; il est soluble dans l'alcool, peu soluble dans les autres solvants organiques.

Dans le but de le purifier, on le traite par le benzène à chaud en présence de noir animal. La solution incomplète abandonne par refroidissement un composé cristallisé en petits cristaux gris-noir durs, de point de fusion voisin de 85°, renfermant de l'iode. Il est soluble en partie seulement dans l'acide sulfurique étendu.

Il ne nous a pas été possible de purifier, en vue de son analyse, ce composé très altérable qui doit être constitué en grande partie par l'iodo-6-amino-3-phénol.

II. — Nous avons essayé de transformer par réduction le triiodo-nitro-3-phénol en triiodo-amino-3-phénol. Notre but était, une fois en possession de cette base, de la diazoter en solution alcoolique, puis de décomposer le diazoïque en présence de l'alcool afin d'obtenir un triiodophénol de constitution connu. Ce triiodophénol doit être ou le $C^6H^2I^3_{246}(OH)_1$, ou le 1. 2. 5. 6. ou le 1. 4. 5. 6. Celui-ci identifié nous permettait de donner une constitution à notre triiodo-nitro-3-phénol.

Nous avons employé comme agent réducteur le protochlorure d'étain et l'acide chlorhydrique. Une

solution de 5 gr. 25 de chlorure stanneux dans 20 cm³ d'alcool fort contenant 1 cm³ d'acide chlorhydrique est additionnée, peu à peu, de 2 gr. 60 du triiodo-nitro-3-phénol finement pulvérisé. La réaction terminée, on distille l'alcool. Durant la distillation, il y a apparition d'iode qui colore le liquide ; on ajoute à la liqueur résiduelle 4 cm³ d'acide chlorhydrique, puis on l'étend avec beaucoup d'eau. On traite cette liqueur, colorée par de l'iode, par un courant prolongé d'hydrogène sulfuré. On sépare par filtration le sulfure stannique de la solution incolore que l'on distille dans le vide. Le résidu de la distillation est concentré par évaporation au bain-marie.

Le produit obtenu est cristallisé en lamelles brillantes grisâtres, solubles dans l'eau. Par fusion de ce composé avec le mélange nitrate de potassium et carbonate de sodium, on a décelé la présence d'iode, l'absence de chlore. La solution aqueuse additionnée de nitrate d'argent et d'acide nitrique fournit à chaud un précipité d'iodure d'argent.

Ces réactions indiquent que ce composé est l'iodhydrate d'une base ; l'acide iodhydrique provenant de l'action de l'hydrogène sulfuré sur la liqueur contenant de l'iode.

Dans un second essai, on a employé un réducteur plus doux, l'oxyde ferrique.

Dans une dissolution tiédie de 2 gr. 58 du triiodo-nitro-3-phénol dans 150 cm³ d'eau et 12 cm³ d'ammoniacque, on ajoute, en agitant fortement, une solution de 8 gr. 35 de sulfate ferreux hydraté dans 20 cm³ d'eau.

On abandonne au repos quelques heures, en remuant de temps en temps. On sépare par filtration au bûchner l'oxyde ferrique de la solution jaune pâle alcaline ; on neutralise cette solution par l'acide acétique.

Le précipité blanc devient jaune foncé et est recueilli et séché. Il pèse 0 gr. 50. Il renferme de l'iode, est très soluble dans les solvants organiques usuels, sauf cependant dans le benzène et l'éther de pétrole. Il cristallise dans l'alcool en petits cristaux durs, à peine colorés, fusibles à 113°.

En épuisant l'oxyde ferrique avec de l'eau ammoniacale on obtient une liqueur qui acidifiée par l'acide acétique donne un précipité identique au premier ; poids : 0 gr. 70.

DEUXIÈME PARTIE

Dérivés bromés du métanitrophénol.

Historique.

Franz Pfaff (1) a décrit un monobromo-métanitrophénol de point de fusion 110° obtenu en mélangeant du nitro-3-phénol finement pulvérisé avec la quantité calculée de brome. Il agite fortement le mélange qui s'échauffe et dégage bientôt du gaz bromhydrique. La réaction terminée, après un repos de vingt-quatre heures, le monobromo-nitro-3-phénol obtenu est sous forme d'une masse jaune, imprégnée d'une huile. Cette dernière, isolée du produit solide, fournit après un séjour, sur l'acide sulfurique des cristaux identiques au composé solide de monobromo-nitro-3-phénol cristallisé dans un mélange à volumes égaux d'acide chlorhydrique et d'eau en belles aiguilles jaunes pâles, fusibles à 110° . L'auteur n'a pas établi sa constitution. Son éther oxyde méthylique $C^6H^4Br-NO^2_3-OCH^3$, cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches, de point de fusion : $103-104^{\circ}$.

1. Franz Pfaff, *Berichte*, 16, p. 612, 1883.

J. Lindner (1), en faisant réagir à chaud 1 molécule de brome sur une molécule de métanitrophénol, a obtenu à côté d'une faible quantité d'un métanitrophénol dibromé, un nitrophénol monobromé.

Ce dérivé monobromé soluble dans l'eau chaude cristallise par refroidissement de la solution aqueuse en aiguilles jaunes, de point de fusion : 147°.

Ce nitrophénol monobromé dont il n'a pas établi la constitution décompose le carbonate de potassium.

Lindner a préparé le sel de potassium, $C^6H^3 - Br - NO_2 - OK_1 2OH^2$, le sel de baryum $(C^6H^3 - Br - NO_2 - O)^2 Ba, 4 OH^2$, le sel d'argent, le monobromonitrophénétol $C^6H^3 - Br - NO_2 - OC^2H^5_1$, fusible à 57°, la monobromométaphénétidine $C^6H^3 - Br - NH^2 - OC^2H^5$ qui est une huile. Cette base a été obtenue par réduction, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, du bromométanitrophénétol.

Il décrit le dibromométanitrophénol, formé en même temps que le dérivé monobromé, comme un composé difficilement soluble dans l'eau, fusible à 91° ; il n'en indique pas la constitution. Il a préparé le sel de potassium $C^6H^2 - Br^2 - NO_2 - OK_1 OH^2$, le sel de baryum $(C^6H^2 - Br^2 - NO_2 - O)^2 Ba, 6 OH^2$, le sel d'argent, le dibromométanitrophénétol, aiguilles jaune pâle, fusibles à 110°, et la dibromométaphénétidine sous forme d'une huile.

Ce fut G. Heller (2) qui a établi la constitution du métanitrophénol monobromé de Lindner.

1. J. Lindner, *Berichte*, 18, p. 614, 1885.

2. G. Heller, *Berichte*, 42, 2, p. 2.191, 1909.

D'après une remarque de Griess, en faisant bouillir le diazobenzène-imide $C^6H^5 - N \begin{smallmatrix} \nearrow N \\ \parallel \\ \searrow N \end{smallmatrix}$ avec l'acide sulfurique étendu on le transforme d'une manière nette en paraaminophénol. Les auteurs qui ont étudié cette réaction supposent que le diazobenzène-imide se transforme d'abord par addition d'eau et élimination d'azote en phénylhydroxylamine $C^6H^5 - NH - OH$ laquelle se transpose en para-aminophénol.

Heller (*loc. cit.*), en appliquant cette réaction, a obtenu à partir de l'orthonitrodiazobenzène-imide de Nölting, Grandmougin (1) le nitro-3-amino-4-phénol. Le diazoïque de cette base décomposé par une solution de bromure de potassium et de la poudre de cuivre a donné à l'auteur le bromo-4-nitro-3-phénol, cristallisé de l'eau chaude en aiguilles jaunes, fusibles à 147°, composé identique au monobromométanitrophénol de Lindner.

Heller (*loc. cit.*) a aussi préparé le bromo-6-nitro-3-phénol de deux façons différentes.

Cet isomère cristallise de l'eau en aiguilles presque incolores, de point de fusion 118-119°.

Dans un procédé, il décompose au moyen d'acide sulfurique étendu ainsi qu'il est indiqué plus haut, le paranitrodiazobenzène-imide de Nölting, Grandmougin et Michel (*loc. cit.*) et obtient ainsi le paranitro-ortho-aminophénol. Il décompose ensuite le diazoïque de ce composé par une solution concentrée de bromure de potassium et de la poudre de cuivre.

1. Nölting, Grandmougin, *Berichte*, 25, p. 3.338, 1892.

Dans un second procédé, Heller (*loc. cit.*) prépare à partir du 3-5-dinitrophénol, successivement, l'acétamino-3-nitro-5-phénol (P. F. : 270°), l'amino-3-nitro-5-phénol (P. F. : 165), l'acétamino-3-nitro-5-bromo-2-phénol par bromuration de l'acétomino-3-nitro-5-phénol en solution acétique (rendement de 20 %), puis le 3-amino-5-nitro-2-bromophénol par désacétylation du composé précédent, ou en bromant directement l'amino-3-nitro-5-phénol en solution acétique, finalement le nitro-5-bromo-2-phénol en décomposant par l'alcool le diazoïque de l'amino-3-nitro-5-bromo-2-phénol.

Il a préparé l'ester benzoïque du bromo-6-nitro-3-phénol (P. F. : 127-128°).

L'auteur n'a pas effectué le dosage du brome du nitrophénol bromé ni de son ester mais seulement le dosage de l'azote.

Lindner (*loc. cit.*) a obtenu un tribromométanitrophénol avec un bon rendement en chauffant, en tube scellé à 100°, le métanitrophénol additionné d'eau et de 3 molécules de brome. Il décrit ce composé dont il n'a pas déterminé la constitution cristallisée en aiguilles à peine colorées, fusibles à 85°.

Il a préparé le sel de potassium $C^6H Br^3 - NO^2_3 - OK_1$, OH^2 , son sel de baryum $(C^6H Br^3 - NO^2_3 - O)^2 Ba$, OH^2 , son sel d'argent.

Daccomo (1) a obtenu en saponifiant l'orthonitrobenzoyle-tribromométanitrophénol le métanitrophénol tribromé $C^6H Br^3_{2.4.6} NO^2_3 OH_1$, de point de fusion 89°, identique au métanitrophénol tribromé de Lindner.

1. Daccomo, *Berichte*, 18, p. 1167, 1885.

Cet auteur a établi sa constitution en le transformant par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique en méta-aminophénol tribromé (P. F. : 115°). Le diazoïque de ce composé décomposé par l'alcool donne naissance au tribromophénol ($C^6H^2Br^3_{2,4,6} OH$)¹.

Bamberger (1) a préparé le 2.4.6-tribromo-3-nitrophénol en chauffant pendant plus d'une heure, au bain marie bouillant, une solution de 5 gr. de métanitrophénol dans 20 cm³ d'acide acétique, additionnée de 25 gr. de brome. Le produit de la réaction est versé dans l'eau. Le précipité de tribromonitrophénol ainsi formé, est recueilli, puis séché.

Le rendement est de 93 %. Le produit brut fond à 88° ; après purification, par cristallisation dans la ligroïne, il constitue des aiguilles presque incolores de point de fusion 90°5-91°5.

En le réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique, l'auteur a obtenu non le tribromométa-aminophénol de Dacomo, mais le méta-aminophénol.

En le réduisant par le fer et l'acide acétique, Bamberger a eu pourtant, mais avec un très mauvais rendement, le tribromométa-aminophénol (P. F. : 119°) de Dacomo.

Cet auteur a obtenu le méta-aminotribromophénol (P. F. : 119°), avec un bon rendement, en faisant réagir, d'après la méthode de Ikuta (2), 4 gr. 5 de brome sur le méta-aminophénol en solution acétique.

1. Bamberger, *Berichte*, 48, p. 1355, 1915.

2. Ikuta, *Amer. Ch. J.*, 15, 44, 1993.

Généralités.

Parmi les dérivés monobromés du nitro-3-phénol, le bromo-6-nitro-3-phénol, le bromo-4-nitro-3-phénol-1 et le bromo-5-nitro-3-phénol-1 obtenus par G. Heller (*loc. cit.*), ont une constitution certaine.

Leur préparation, ainsi qu'il est dit dans la partie historique, nécessite de nombreuses réactions. G. Heller, à part l'ester-benzoïque, n'a pas préparé d'autres dérivés permettant de mieux caractériser les isomères $C^6H^3-Br_5-NO_2-OH_1$ et 1. 3. 4 qui ont des points de fusion très voisins 145° et 147°.

Le monobromonitro-3-phénol de point de fusion 110° de Franz Pfaff (*loc. cit.*) est considéré dans la littérature chimique comme identique au bromo-2-nitro-3-phénol (P. F. : 147°) de Lindner. F. Pfaff a décrit son éther-oxyde méthylique (P. F. : 103-104°), Lindner son éther-oxyde éthylique (P. F. : 57°).

G. Heller considère le bromo-2-nitro-3-phénol P. F. : 147°) comme l'isomère 1. 3. 4.

Le dibromonitro 3-phénol (P. F. : 91°) et son éther-oxyde-éthylique (P. F. : 110°) décrits par Lindner, qui n'a pas établi leur constitution, n'ont pas été, jusqu'ici, obtenus par d'autres chimistes.

Le tribromo-2.4.6-nitro-3-phénol a été préparé par

plusieurs auteurs dans l'action directe du brome sur le nitro-3-phénol.

Lindner lui attribue le point de fusion : 85°, G. Dacomo le point de fusion : 89°, Bamberger le point de fusion : 90°5-91°5. Un seul dérivé l'éther-oxyde-éthylique a été décrit par Lindner comme un composé fusible à 79°.

Nous avons repris l'étude de l'action directe du brome sur le nitro-3-phénol en solution acétique dans le but d'obtenir plus facilement que par la méthode de Heller le bromo-6-nitro-3-phénol, le bromo-4-nitro-3-phénol et de préparer des dérivés : esters-acétiques, éthers-oxydes qui permettraient de mieux les différencier.

Nous pensions aussi pouvoir obtenir, dans cette action, le dibromo-nitro-3-phénol de Lindner.

Nous avons préparé, par cette méthode, le tribromo-2.4.6-nitro-3-phénol dont nous avons voulu fixer les propriétés physiques (point de fusion). Son étude a été étendue à la préparation de son ester-acétique et de son éther-oxyde-éthylique.

CHAPITRE I

Bromo-6-nitro-3-phénol, bromo-4-nitro-3-phénol et leurs dérivés.

Préparation. — On additionne une solution refroidie de 5 gr. de métanitrophénol (1 mol.) dans 25 cm³ d'acide acétique cristallisable de 6 gr. de brome (2 at.). On maintient la liqueur placée dans un vase d'Erlenmeyer, surmonté d'un réfrigérant à reflux, pendant une heure ou deux, au bain-marie bouillant. La solution partiellement décolorée est versée, après refroidissement, dans un demi-litre d'eau environ. Le précipité huileux ainsi obtenu se prend bientôt en une masse cristalline qu'on sépare de l'eau mère. Il est séché dans le vide en présence d'acide sulfurique. Le produit sec pèse de 4 gr. 50 à 5 gr.

L'eau mère acide est distillée dans le vide. Le résidu de la distillation est un produit huileux.

Purification du produit cristallisé.

Pour le purifier, on le dissout à chaud dans 15 à 20 cm³ de benzène. La solution benzénique abandonne en refroidissant un composé cristallisé en aiguilles jaune pâle, fondant vers 114-116°. Par une

nouvelle cristallisation dans le benzène, le point de fusion s'élève à 117-118°. Le composé est très soluble dans les solvants organiques usuels, moins soluble dans le benzène et très peu soluble dans l'éther de pétrole. Il est insoluble dans l'eau.

Il possède les propriétés physiques du bromo-6-nitro-3-phénol de Heller (*loc. cit.*).

ANALYSE : *Dosage du brome par le procédé à la chaux.* — Subst., 0 gr. 30 ; Br Ag, 0 gr. 259 ; trouvé Br % : 36,73 ; calculé Br % : 36,69.

Dans le but de mieux identifier notre bromonitro-3-phénol au bromo-6-nitro-3-phénol de Heller, nous avons préparé son ester-benzoïque.

Ester benzoïque du bromo-6-nitro-3-phénol.



On chauffe vers 125° pendant une heure un mélange de 1 gr. du bromo-nitro-3-phénol et d'un excès de chlorure de benzoyle, contenu dans un ballon surmonté d'un tube réfrigérant. On verse le mélange refroidi dans l'eau. Le produit pâteux obtenu est trituré à plusieurs reprises avec de la soude étendue d'eau. Le composé devenu, après ce traitement, pulvérulent, cristallisé est recueilli, lavé à l'eau, puis séché. Le rendement est celui indiqué par la théorie.

Purifié par cristallisation dans l'alcool, cet ester-benzoïque est cristallisé en fines aiguilles, longues, laineuses blanches, fusibles à 127°. Ses propriétés

physiques l'identifient à l'ester-benzoïque du bromo-6-nitro-3-phénol, préparé par Heller (*loc. cit.*).

Afin de mieux caractériser cet isomère, nous avons préparé son ester-acétique et son éther oxyde éthylique, composés non encore décrits.

Ester-acétique du bromo-6-nitro-3-phénol.



On maintient à l'ébullition, pendant une heure, 1 gr. 50 du bromo-6-nitro-3-phénol additionné d'un excès d'anhydride acétique, le mélange étant contenu dans un ballon surmonté d'un tube réfrigérant. On verse la solution refroidie dans un excès d'eau.

Le produit huileux ainsi formé se transforme bientôt, par agitation, en un composé pulvérulent qu'on recueille et qu'on lave à l'eau. On le purifie par cristallisation dans l'alcool.

Cet ester cristallise en grandes tablettes, ou en fines aiguilles incolores, fusibles à 86°. Il est soluble dans les solvants organiques usuels; il est soluble à chaud dans l'alcool, peu soluble à froid.

ANALYSE : *Dosage du brome par le procédé à la chaux.*

— Subst., 0 gr. 345 ; Br Ag, 0 gr. 256 ; trouvé, Br % 31,57 ; calculé Br % 30,80.

**Ether oxyde-éthylique
du bromo-6-nitro-3-phénol.**



On dissout 2 gr. du bromo-6-nitro-3-phénol dans 20 cm³ d'alcool à 95°, puis on ajoute à la solution 0 gr. 40 d'hydroxyde de sodium (soit 1 gr. 75 de lessive de soude), puis à la liqueur rouge un léger excès d'iodure d'éthyle. On porte la solution, contenue dans un ballon surmonté d'un tube réfrigérant, à l'ébullition que l'on maintient pendant une heure environ. On distille l'alcool, on étend le résidu avec de l'eau. Le précipité huileux obtenu ainsi se prend par agitation en un composé cristallisé. On le recueille et on le dissout dans l'alcool à 90° bouillant. La solution abandonne en refroidissant l'éther sous forme de petites lamelles, nacrées, fondant à 56-57°.

La réaction est totale, car l'eau mère séparée de l'éther cristallisé ne précipite pas par addition d'un excès d'acide sulfurique dilué.

***Purification du produit huileux
provenant de la distillation dans le vide
de l'eau mère de la préparation.***

On le sèche dans le vide en présence d'acide sulfurique, puis on le dissout dans le benzène bouillant. La solution abandonne à froid des cristaux d'un composé fusible entre 130-135°, soluble dans l'eau chaude

et peu soluble dans l'eau froide. Dans le but de le purifier, on le dissout dans l'eau chaude. On filtre la solution afin de séparer des traces d'un produit noir huileux. La liqueur abandonne en refroidissant un composé bromé cristallisé en fines aiguilles, longues, brillantes, jaune pâle fusibles à 147°.

Ce bromo-nitro-phénol est le bromo-4-nitro-3-phénol de Lindner et Heller (*loc. cit.*). Lindner a préparé son éther oxyde éthylique (point de fusion : 57°).

Nous l'avons identifié au bromo-4-nitro-3-phénol en préparant cet éther-oxyde-éthylique.

**Ether-oxyde-éthylique
du bromo-4-nitro-3-phénol.**



On additionne une solution de 1 gr. du bromo-nitrophénol dans 15 à 20 cm³ d'alcool à 95°, de 5 cm³ de soude N, puis d'un excès d'iodure d'éthyle. On porte à l'ébullition, qu'on maintient pendant une heure, la liqueur contenue dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. On distille l'alcool et on étend d'eau le résidu de la distillation. Le composé huileux ainsi formé se prend par refroidissement en une masse cristallisée. On l'essore, l'eau mère ne précipite pas par acidification par l'acide chlorhydrique ce qui nous indique que la réaction a été totale.

On purifie l'éther-oxyde par cristallisation dans l'alcool.

Il cristallise en aiguilles fines, blanches, de point de fusion : 59°.

ANALYSE : *Dosage du brome par le procédé à la chaux.*

— Subst., 0 gr. 365; Br Ag, 0 gr. 276 : trouvé Brome % : 32,17 ; calculé Brome % : 32,52.

CHAPITRE II

Essai en vue d'obtenir le dibromo-nitro-3-phénol de Lindner.

On additionne une solution refroidie de 5 gr. de métanitrophénol (1 mol.) dans 20 cm³ d'acide acétique cristallisable de 11 gr. 50 de brome (2 mol.). La liqueur contenue dans un ballon surmonté d'un réfrigérant est maintenue pendant deux à trois heures au bain-marie bouillant; du gaz bromohydrique se dégage. La réaction terminée, on verse la solution colorée dans un demi-litre d'eau froide. Le précipité huileux obtenu devient à la longue cristallisé. On le sépare de l'eau mère et on le sèche dans le vide sur l'acide sulfurique. Le rendement est de 8 à 9 gr.

L'eau mère est distillée dans le vide, le résidu de la distillation est un produit solide (1 gr. 60).

a) Dans le but de purifier le produit (8 à 9 gr.), on le dissout dans le benzène bouillant d'où il cristallise en partie (2 gr. 40) par refroidissement sous forme de petits cristaux durs jaune-pâle de point de fusion : 106-112°.

En distillant l'eau mère benzénique on obtient un composé huileux.

En soumettant le composé de point de fusion 106-112° à des cristallisations fractionnées dans le benzène, additionné de ligroïne, on obtient deux fractions d'un composé fusible à 116-118°; puis une dernière fraction d'un composé de point de fusion 112-115°.

Nous avons pensé que le composé de point de fusion 116-118° était le bromo-6-nitro-3-phénol obtenu précédemment.

Pour vérifier ce fait, on a préparé son ester-acétique.

L'ester-acétique préparé, ainsi qu'on l'a indiqué plus haut, est cristallisé en grandes tablettes ou fines aiguilles incolores au point de fusion 85°.

L'action de deux molécules de brome sur une molécule de métanitrophénol donne donc naissance à du bromo-6-nitro-3-phénol.

Les produits huileux obtenus par distillation de l'eau mère benzénique de deux opérations faites sur 5 gr. de métanitrophénol ont été réunis. On les maintient dans le vide en présence d'acide sulfurique et du charbon activé, en vue de les priver du benzène, on n'a pas obtenu de cristaux.

Pour purifier ce composé huileux, on le transforme en ester-acétique par ébullition avec un excès d'anhydride acétique. Le produit de la réaction versé dans l'eau reste huileux. On le sépare de l'eau acétique et on le dissout dans l'alcool à 90° bouillant. La solution dépose en refroidissant une fraction importante de cristaux qui, séparés de l'eau mère alcoolique, fondent à 115°-116°.

Après une nouvelle cristallisation dans l'alcool, le point de fusion de cet ester s'élève à 119°-120°. Il est cristallisé en petites paillettes, réfrigentes, légèrement teintées en jaune.

Cet ester-acétique (point de fusion : 120°) est identique, par ses propriétés, à l'ester-acétique que nous avons préparé, ainsi qu'on le verra dans la suite, avec le tribromo-2.4.6-nitro-3-phénol.

L'eau mère alcoolique distillée à fond fournit une huile qui, saponifiée donne naissance à un produit huileux coloré en noir qui cristallise à la longue. On le dissout dans l'alcool méthylique. En additionnant la solution d'eau distillée, on obtient d'abord un composé cristallisé en aiguilles jaune-pâle fusibles à 110-112°, renfermant du brome, son ester-acétique fond à 62°. En diluant la solution alcoolique on a obtenu ensuite un composé (point de fusion 92°).

Nous n'avons pas poursuivi l'étude du composé bromé de point de fusion 110-112°, vu que nous avons une trop faible quantité de ce produit en mains.

Il en fut de même du composé de point de fusion : 92°.

b) L'eau mère acétique de notre préparation, faite avec une molécule de métanitrophénol et deux molécules de brome, distillée dans le vide fournit un résidu (1 gr. 60) qui purifié par cristallisation dans le benzène fond à 118°. Ce composé est le bromo-6-nitro-3-phénol ; son ester-acétique a le point de fusion 85°.

L'action de deux molécules de brome sur une molécule de métanitro-phénol en solution acétique donne

surtout naissance au bromo-6-nitro-3-phénol mélangé du tribromo-2.4.6-nitro-3-phénol, sans engendrer de dibromo-nitro-3-phénol.

Il est à remarquer que nous n'avons pas pu obtenir un diodonitro-3-phénol dans l'action de l'iode sur le métanitrophénol.

CHAPITRE III

Tribromo-2.4.6-nitro-3-phénol et ses dérivés.

Préparation. — On additionne une dissolution de 5 gr. de métanitrophénol (1 mol.) dans 25 à 30 cm³ d'acide acétique cristallisable de 17 gr. 90 de brome (3 mol.). La solution contenue dans un ballon surmonté d'un tube réfrigérant est maintenue 5 à 6 heures au bain-marie bouillant. La liqueur d'abord brune est devenue jaune et a déposé une huile à peine colorée. On verse le mélange dans l'eau froide. Le précipité huileux obtenu se prend par agitation en une masse cristallisée qui est recueillie puis séchée. Rendement 11 gr. 80.

Pour purifier ce composé bromé on le dissout à froid dans 25 cm³ de benzène. On additionne la solution d'un égal volume de ligroïne. On obtient ainsi un premier, puis un second lot de cristaux de point de fusion 90-91° (6 gr. 50), puis un troisième lot de cristaux fondant à 88-89° (2 gr. 60). Ce composé tribromé cristallise en aiguilles teintées de jaune (point de fusion 90-91°).

Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans les solvants organiques usuels, la ligroïne excepté.

ANALYSE : dosage du brome par le procédé à la chaux — Subst., 0 gr. 280 ; Br Ag 0 gr. 417 : trouvé Br %, 63,36 ; calculé Br %, 63,82.

Sa composition et ses propriétés l'identifient au tribromo-2.4.6-nitro-3-phénol décrit par Lindner (*loc. cit.*) puis par G. Dacomo (*loc. cit.*) qui a établi sa constitution et enfin par Bamberger (*loc. cit.*).

Afin de mieux caractériser cet isomère tribromé, nous avons préparé son ester-acétique et son éther oxyde éthylique.

Ester-acétique du tribromo-2.4.6-nitro-3-phénol.



On maintient une heure à l'ébullition un mélange de 2 gr. du tribromonitrophénol et de 5 à 6 gr. d'anhydride acétique, mélange contenu dans un ballon muni d'un tube réfrigérant. On verse la liqueur dans l'eau. L'ester ainsi précipité cristallise par agitation. On le recueille, le sèche. Il cristallise par refroidissement de sa solution dans l'alcool bouillant en paillettes, teintées de jaune, réfrigentes fusibles à 120°.

Indice de saponification. — On maintient à l'ébullition pendant une heure 1 gr. de l'ester, additionné de 20 cm³ de solution alcoolique $\frac{\text{N}}{2}$ de potasse, la solution étant contenue dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. Après refroidissement de la liqueur, on déter-

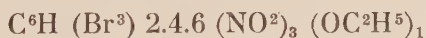
mine, en présence de phtaléine, la quantité d'hydroxyde de potassium qui n'a pas réagi. Le point où la décoloration de la phtaline est obtenu est fort difficile à déterminer, car la liqueur provenant de la saponification est noirâtre.

Nombre de cm ³ de vol. de KOH retrouvé.....	15,8
— absorbé.....	4,2
Indice de saponification trouvé.....	117 mgr.
— théorie.....	134 mgr.

On distille l'alcool renfermé dans la liqueur neutralisée. On ajoute de l'eau au résidu. On obtient ainsi un produit huileux coloré en noir. On épuise le mélange à l'éther. On filtre la solution éthérée qu'on évapore. Le résidu renferme du brome.

L'eau mère provenant de l'épuisement, privée d'éther renferme du brome. Acidulée et additionnée de chloroforme, puis d'eau de Javel, elle cède du brome au chloroforme. Additionnée d'acide nitrique et de nitrate d'argent, elle fournit un précipité de nitrate d'argent. Il en résulte que dans la saponification de cet ester la potasse alcoolique a enlevé du brome.

Ether-oxyde-éthylique du tribromo-2.4.6-nitro-3-phénol



On dissout 1 gr. 88 du tribromonitrophénol dans 20 cm³ d'alcool à 95°; on ajoute à la dissolution 0 gr. 80 de lessive de soude (soit 0 gr. 20 d'hydroxyde de

sodium), puis un excès d'iodure d'éthyle. On maintient à l'ébullition, pendant une heure, cette liqueur colorée contenue dans un Erlenmeyer surmonté d'un tube réfrigérant. On distille la majeure partie de l'alcool ; on étend d'eau le résidu. L'éther ainsi séparé sous forme d'une huile se prend en une masse cristallisée que l'on recueille. .

Il cristallise par refroidissement de sa solution dans l'alcool chaud en fines aiguilles, jaunâtres, brillantes, de point de fusion 76-77°.

Conclusions.

I. — Schlieper en pratiquant l'ioduration du métanitrophénol avait cru obtenir l'iodo-2-métanitrophénol. Au cours de ses manipulations, il avait préparé un mélange que d'autres auteurs : Datta et Prosad ont cependant considéré comme un composé défini. En réalité, lorsque l'on fait réagir l'iode sur le métanitrophénol, il y a formation de deux dérivés iodés au cours de la même réaction : le iodo-6-nitro-3-phénol, que Meldola et Eyre ont décrit et un triiodo-nitro-3-phénol, pas encore cité dans la littérature chimique.

Il est assez difficile de séparer complètement les deux corps formés : il faut transformer l'un et l'autre en ester acétique et par des cristallisations fractionnées dans l'alcool ou l'éther acétique, on obtient à l'état pur chacun des esters ; leur saponification donne l'iodo-6-nitro-3-phénol et le triiodo-nitro-3-phénol.

Cette formation concomitante de ces deux corps explique les écarts sensibles qu'avait notés Schlieper entre la théorie et les résultats de ses analyses ; anomalies qu'il attribua d'ailleurs à de mauvaises purifications du produit obtenu. Si l'on fait le dosage de l'iode du iodo-6-nitro-3-phénol et du triiodonitro-3-

phénol, on constate que les chiffres trouvés ne sont guère éloignés de la théorie.

	Trouvé	Calculé pour $C^6H^4O^3NI$
	—	—
Iodo-6-nitro-3-phénol 1 %..	47,67	47,92 $C^6HO^3NI^3$
	—	—
Triiodo-nitro-5-phénol 1 %.	73,70	73,68

Nous avons caractérisé ces deux nitro-3-phénols iodés en reproduisant des sels organiques déjà obtenus, tels : l'éther méthylique $C^6H^3I_6 - NO_2 - OCH^3$, P. F. : 128^0 ou en préparant des corps nouveaux : l'éther éthylique $C^6H^3I_6 - NO_2 - OC^2H^5$, P. F. : 84^0 ; l'ester acétique : $C^6H^3I_6 - NO_2 - OCOCH^3$; l'iodo-6-nitro-3-phénoxypropanédiol : $C^6H^3I_6 - NO_2 - OCH^2 - CHOH - CH^2OH$, P. F. : $113-114^0$; l'ester acétique $C^6HI^3 - NO_2 - OCOCH^3$, P. F. : 185 ; etc...

Nous avons voulu déterminer l'indice de saponification respectif des ester acétiques. Il ne nous fut pas possible d'arriver au but cherché avec l'ester acétique : $C^6H^3I_6 - NO_2 - O - COCH^3$, car le virage n'est pas nettement perceptible, le milieu de la réaction prenant des colorations indécises. Quant à l'ester acétique : $C^6HI^3 - NO_2 - OCOCH^3$, il est assez altérable par la potasse alcoolique et au cours de la manipulation il y a départ d'iode. Le dérivé triiodé est, en effet, beaucoup plus fragile que le monoiodé ; en faisant réagir l'aniline sur ce dernier, nous escomptions obtenir un corps nouveau, le phénylamino-6-nitro-3-phénol : $C^6H^5NH - C^6H^3NO^2OH$ par enlèvement de

l'atome d'iode. Mais celui-ci reste fixé à la molécule et l'eau mère ne contient pas d'iode.

Nous avons tenté de réduire les deux dérivés iodés ; les opérations furent difficiles à mener car la molécule est facilement démolie par l'action de réactifs trop violents.

D'ailleurs Schlieper avait noté qu'en réduisant l'iodo-6-nitro-3-phénol par le chlorure stanneux en milieu chlorhydrique il y avait départ d'iode, et il obtint le chlorhydrate de l' amino 3-phénol ; répétant la même expérience, nous avons abouti à un résultat identique. Mais utilisant un réducteur beaucoup plus doux, l'oxyde ferrique en milieu ammoniacal, nous avons obtenu un composé gris-noir, renfermant de l'iode, P. F. : 85° qui doit être formé en grande partie par l'iodo-6-amino-3-phénol.

La réduction du triiodo-nitro-3-phénol n'a pas pu être conduite à bonne fin ; avec le chlorure stanneux chlorhydrique, l'iode est arraché de la molécule et nous n'avons pas obtenu l'amine correspondante ce qui nous aurait permis de déterminer la constitution de ce dérivé.

Pour ioder le métanitrophénol nous nous sommes adressés à plusieurs méthodes ; seule, celle de Schlieper — action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure sur une solution acétique de métanitrophénol — est la plus aisée à observer.

L'action du chlorure d'iode en solution acétique sur le métanitrophénol donne de bons résultats, mais exige un temps d'expérience beaucoup plus long ;

quant à l'action d'une solution d'iode dans l'alcool méthylique sur le métanitrophénol en présence d'ammoniaque et la diazotation de l'iodo-3-nitro-6 phénylamine, puis la décomposition du diazoïque formé, nous ne rappelons ces méthodes que pour mémoire, car les rendements obtenus sont insuffisants, environ 30 %.

II. — En utilisant la méthode décrite par Bamberger, c'est-à-dire « en chauffant pendant plus d'une heure au bain-marie bouillant une solution acétique de métanitrophénol avec la quantité théorique de brome et en précipitant le produit formé au cours de la réaction par addition d'eau », nous avons obtenu en même temps des dérivés monobromés et tribromés.

Si l'on fait réagir une molécule de métanitrophénol sur deux atomes de brome, on obtient au cours de la même réaction deux isomères : le bromo-6-nitro-3-phénol et le bromo-4-nitro-3-phénol.

Le bromo-6-nitro-3-phénol est précipité du milieu réactionnel par addition d'eau en grande quantité ; la distillation dans le vide de l'eau mère acide fournit le bromo-4-nitro-3-phénol. La constitution de ces deux isomères a été établie par Heller ; et nous avons obtenu deux composés nouveaux : l'ester acétique et l'éther-oxyde-éthylique du bromo-6-nitro-3-phénol.

Une molécule de métanitrophénol réagissant sur trois molécules de brome donne naissance au tribromo-2.4.6-nitro-3-phénol dont Daccomo a établi la constitution ; l'ester acétique et l'éther-oxyde éthylique de cet iso-

mère tribromé préparés par nous sont également deux corps nouveaux.

Nous avons donc pu obtenir deux isomères monobromés : le bromo-6-nitro-3-phénol et le bromo-4-nitro-3-phénol, et un dérivé tribromé : le tribromo-2.4.6-nitro-3-phénol ; mais il ne nous fut pas possible de reproduire le dibromo-nitro-3-phénol P.F., 91° et son éther-oxyde éthylique P.F., 110° décrits par Lindner. D'ailleurs, cet auteur n'a pas établi la constitution de ce dérivé dibromé et, dans la littérature chimique, il n'est pas fait mention de ce corps.

Ainsi une solution acétique de métanitrophénol (1 molécule) réagissant sur une quantité théorique de brome (2 molécules) donne naissance au bromo-6-nitro-3-phénol et non au dibromo-nitro-3-phénol, comme le prétend Lindner. A ce point de vue, il existe une analogie frappante entre les dérivés iodés et bromés : nous avons pu obtenir les composés monoiodés et triiodés, monobromés et tribromés du métanitrophénol, mais ni de diiodonitro-3-phénol, ni de dibromo-nitro-3-phénol.

Vu : le Président de la thèse,
BOUGAULT.

Vu : le Doyen,
PAUL GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer :
le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

BIBLIOGRAPHIE

BAMBERGER. — *Berichte*, 48, 1915, p. 1355.

BRENANS (P.). — Thèse Doct. ès Sciences, 1914.

BRENANS (P.) et LARIVAILLE (P.). — C. R. Ac. Sces., note du
1^{er} juillet 1935.

DATTA et PROSAD. — *Am. Soc.*, 39, 1917, p. 445.

DACCOMO. — *Berichte*, 18, 1885, p. 1167.

FRIEDLANDER et ZEITLIN. — *Berichte*, 27, 1894, p. 196.

HAHLE. — *J. Pr.* [2] 43, 1891, p. 72.

HELLER (G.). — *Berichte*, 42. 2, 1909, p. 2191.

IKUTA. — *Amer. Ch. J.*, 15. 44, 1913.

LINDNER (J.). — *Berichte*, 18, 1885, p. 614.

MELDOLA et EYRE. — *Proc. Chem. Soc.*, 17, 1901, p. 137.

— *Proc. Chem. Soc.*, 12, 1896, p. 125.

NOLTING et GRANDMOUGIN. — *Berichte*, 25, 1892, p. 3338.

PFAFF (Fr.). — *Berichte*, 16, 1883, p. 612.

RUPE. — *Berichte*, 30, 1897, p. 2446.

SCHLIEPER. — *Berichte*, 26, 1893, p. 2467.

